



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C03C 17/06, 17/10, 17/36, 17/00		A2	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/32823
			(43) Date de publication internationale: 12 septembre 1997 (12.09.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/00394		(81) Etats désignés: BR, CN, CZ, JP, KR, MX, PL, TR, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Date de dépôt international: 6 mars 1997 (06.03.97)			
(30) Données relatives à la priorité: PCT/FR96/00362 7 mars 1996 (07.03.96) (34) Pays pour lesquels la demande régionale ou internationale a été déposée: 96/09945 7 août 1996 (07.08.96)		WO FR etc. FR	Publiée <i>Sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport.</i>
(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SAINT-GOBAIN VITRAGE [FR/FR]; 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).			
(72) Inventeurs; et			
(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BOIRE, Philippe [FR/FR]; 77, rue de Cambronne, F-75015 Paris (FR). JORET, Laurent [FR/FR]; 12, rue du Roi-de-Sicile, F-75004 Paris (FR).			
(74) Mandataire: RENOUS CHAN, Véronique; Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien-Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).			

(54) Title: METHOD FOR DEPOSITING A REFLECTIVE LAYER ON GLASS, AND RESULTING PRODUCTS

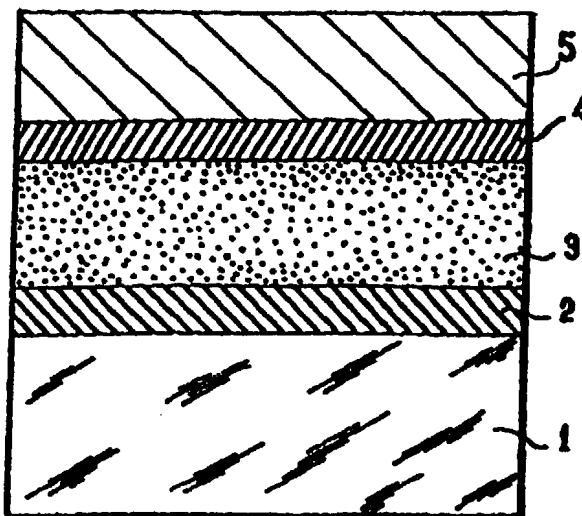
(54) Titre: PROCEDE DE DEPOT SUR DU VERRE D'UNE COUCHE REFLECHISSANTE ET PRODUITS OBTENUS

(57) Abstract

A method for depositing and particularly continuously depositing a reflective layer (3) on a float line glass strip (10), wherein the layer contains a metal with a melting point no higher than the temperature at which the glass strip acquires dimensional stability. Deposition is performed in a controlled inert or reducing atmosphere once the glass strip (10) is dimensionally stable by contacting the strip surface with the powdered or molten metal (22) while the strip is at a temperature selected in such a way that the powder melts and coalesces or the molten metal forms a film on the strip surface, to give a continuous solid layer when the strip is at a temperature no higher than the melting point of the metal.

(57) Abrégé

L'invention a pour objet un procédé de dépôt, notamment en continu, sur un ruban de verre (10) d'une ligne float d'une couche réfléchissante (3) à base de métal dont la température de fusion est inférieure ou égale à la température où le ruban de verre acquiert une stabilité dimensionnelle. On effectue le dépôt en atmosphère contrôlée inerte ou réductrice, quand le ruban de verre (10) a déjà acquis sa stabilité dimensionnelle, en mettant en contact la surface dudit ruban avec le métal (22) sous forme pulvérulente ou sous forme fondue, la température du ruban lors de la mise en contact étant choisie afin que la poudre fonde et coalesce, ou que le métal fondu se nappe, à la surface du ruban, laissant une couche continue solide quand la température du ruban se trouve à une température inférieure ou égale à la température de fusion du métal.



UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brazil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

5

**PROCEDE DE DEPOT SUR DU VERRE D'UNE
COUCHE REFLECHISSANTE ET PRODUITS OBTENUS**

10

L'invention concerne le procédé de dépôt sur du verre d'une couche réfléchissante, tout particulièrement une couche métallique.

15 Suivant son épaisseur, une couche métallique peut en effet conférer à un substrat verrier destiné à devenir un vitrage différentes propriétés : à relativement faible épaisseur, elle joue le rôle d'un revêtement de protection contre le rayonnement solaire et/ou bas-émissif. Avec une épaisseur plus importante, elle permet d'obtenir un véritable miroir à très forte réflexion lumineuse.

20 L'exemple le plus répandu est l'argent : on sait le déposer en couche mince, notamment d'épaisseur interférentielle, par des techniques sous vide du type pulvérisation cathodique, ou en couche plus épaisse pour faire des miroirs, par exemple par la technique classique par voie humide d'une ligne d'argenture. Cependant, l'argent est un matériau de durabilité limitée en
25 couche mince quand il est exposé à un milieu agressif sur le plan chimique, et les techniques de dépôt évoquées plus haut ne s'effectuent qu'en reprise, et en discontinu, sur des plateaux de verre une fois découpés à partir du ruban de verre issu d'une ligne de production float.

30 Il était donc intéressant de se pencher sur d'autres métaux, à propriétés analogues à l'argent mais que l'on pourrait parvenir à déposer à moindre coût en continu, directement sur le ruban de verre d'une ligne float, et présentant une durabilité supérieure, par exemple l'aluminium.

- 2 -

Du brevet FR-2 011 563, il est ainsi connu de déposer une couche d'aluminium sur un ruban de verre, quand il se trouve dans l'enceinte même du bain float, à partir d'une masse de métal fondue émettant des vapeurs d'aluminium en direction du verre, vapeurs se condensant à la surface du ruban de verre pour y laisser un revêtement continu. Cependant, ce type de technique présente des inconvénients : sa mise en oeuvre est délicate, il n'est pas facile d'assurer un dépôt d'épaisseur régulière, et, surtout, la vitesse de dépôt est faible, le facteur limitant étant la pression partielle de vapeur d'aluminium métallique très faible.

Du brevet GB-A-2 248 853, il est également connu de déposer des couches d'aluminium sur un ruban de verre float, à une température d'au moins 100°C. Ici, il s'agit d'une technique de pyrolyse en phase liquide, où des composés organométalliques dans un solvant sont projetés en direction du verre et s'y décomposent à son contact en métal élémentaire. Ce type de pyrolyse n'est pas non plus dénué d'inconvénients : elle nécessite notamment l'évacuation et le traitement de grandes quantités de solvants.

Le but de l'invention est alors la mise au point d'un nouveau procédé de fabrication en continu sur un ruban de verre float d'une couche réfléchissante métallique qui pallie les inconvénients précités, et qui permette notamment l'obtention de couches de haute qualité compatible avec les exigences d'une production industrielle de vitrages.

L'invention a pour objet un procédé de dépôt notamment en continu, sur un ruban de verre d'une ligne float, d'une couche réfléchissante à base de métal dont la température de fusion est inférieure ou égale à la température où le ruban de verre acquiert une stabilité dimensionnelle. Il consiste à effectuer le dépôt en atmosphère contrôlée, inerte ou réductrice, quand le ruban de verre a déjà acquis cette stabilité dimensionnelle, en mettant en contact la surface du ruban avec le métal en question sous forme pulvérulente ou sous forme fondue, la température du ruban lors de la mise en contact étant choisie afin que la poudre fonde et coalesce, ou que le métal fondu se nappe, à la surface du ruban, laissant une couche continue solide quand la température du ruban diminue lors du procédé de formage du verre plat jusqu'à une température inférieure ou égale à la température de fusion du métal.

- 3 -

Dans le contexte de l'invention, on comprend par « métal » un matériau à comportement électrique essentiellement de type conducteur. Il s'agit d'un matériau essentiellement métallique, soit à base d'au moins deux métaux, par exemple sous forme de composé intermétallique, d'alliage, ou encore de composé eutectique.

Avantageusement, le « métal » selon l'invention est à base d'au moins un des matériaux appartenant au groupe comprenant l'aluminium, le zinc, l'étain, le cadmium. Il peut également comprendre, éventuellement, du silicium ou un autre métal (notamment en concentration inférieure à 15% atomique).

Comme modes de réalisations préférés, non limitatifs, de ce matériau, on peut citer l'aluminium, les alliages aluminium-étain, aluminium-zinc, les composés aluminium-silicium, et notamment le composé eutectique aluminium-silicium comprenant 12% atomique de silicium et ayant une température de fusion d'environ 575°C.

On comprend également par couche « continue » une couche qui peut être déposée sur le ruban de verre de façon à recouvrir l'essentiel, voire la totalité, de sa surface. Mais cela inclut également les couches qui sont déposées par exemple sous forme de bandes parallèles, et donc qui ne recouvrent que partiellement, mais de manière voulue et contrôlée, la surface du verre, par exemple dans un but décoratif.

Cela inclut aussi les couches qui apparaissent macroscopiquement continues, mais qui peuvent, à l'échelle microscopique, ne recouvrir qu'une partie du ruban de verre.

Toujours dans le contexte de l'invention, on comprend par « surface de ruban » non seulement la surface du verre nu, mais aussi la surface du verre éventuellement préalablement traitée/recouverte par au moins un revêtement donné.

L'invention s'applique de préférence à un ruban de verre d'une ligne float. Il va de soi, cependant qu'elle n'y est pas limitée et qu'elle peut s'appliquer également à un ruban de verre qui ne serait pas issu d'une ligne float ou à un substrat de verre non continu tel qu'un plateau de verre.

Les avantages que présente le procédé selon l'invention sont nombreux : d'une part, dans l'invention, on n'utilise le métal qu'en phase solide ou liquide,

- 4 -

et non en phase gazeuse, comme dans le brevet FR-2 011 563 précité. De fait, la mise en oeuvre du procédé s'en trouve grandement facilitée, car il est plus aisé de contrôler la distribution de poudre ou de liquide que de vapeur à la surface du verre. En outre, on se trouve libéré du facteur limitant constitué par la tension de vapeur du métal, et on peut donc atteindre des vitesses de dépôt nettement plus élevées. Or c'est un avantage primordial pour permettre de fabriquer des couches d'épaisseurs relativement importantes, notamment d'épaisseurs suffisantes pour transformer le verre en miroir. En effet, dans les dépôts sur ligne float dans l'enceinte du bain float, l'espace où l'on peut réaliser le dépôt, sachant qu'il faut en outre que le verre se soit déjà stabilisé dimensionnellement, est assez réduit, et l'on ne peut donc pas nécessairement « compenser » des valeurs de vitesse de dépôt peu élevées par des temps de dépôt, des temps de mise en contact métal/verre plus longs.

Par ailleurs, le procédé selon l'invention implique soit une fusion d'une poudre de métal, soit un « nappage » d'un métal préalablement fondu à la surface du verre. Il ne s'agit donc pas d'une pyrolyse au sens habituel du terme, qu'elle soit en phase solide, liquide ou en phase gazeuse (appelée alors aussi sous le terme de CVD ou Chemical Vapor Deposition). La pyrolyse implique en effet, au contraire, une étape de réaction chimique de décomposition de précurseurs du type dérivés organo-métalliques au contact du verre chaud.

Cette différence joue un rôle très positif sur les caractéristiques des couches obtenues. Les couches selon l'invention ont tendance à être plus adhérentes, plus denses, moins « rugueuses » que des couches pyrolysées, du fait qu'elles sont issues de la fusion de métal élémentaire. Elles ont aussi tendance à mieux cristalliser, car dans l'invention, la cristallisation est réalisée lors de la solidification de la couche à la vitesse correspondant à la vitesse de refroidissement du ruban de verre le long de son parcours sur la ligne float. La cristallisation, au moins partielle, d'une couche pyrolysée s'effectue généralement de manière beaucoup plus « brutale », lors de la décomposition des précurseurs, et est souvent accompagnée de contraintes mécaniques.

Les couches selon l'invention ont également tendance à être plus pures, car il y a peu de risque que viennent s'incorporer des impuretés dans les

- 5 -

couches en formation, ce qui n'est pas le cas de couches pyrolysées, qui peuvent contenir, par exemple, un certain taux de carbone résiduel provenant de la décomposition de précurseurs organiques au niveau du verre.

Et toutes ces améliorations vont dans le sens de couches de plus haute
5 qualité et de plus grande durabilité : plus la couche est dense et adhérente au verre, plus elle est apte à résister à la corrosion, notamment en milieu humide, ou à l'oxydation, ce qui est avantageux si le ruban de verre est ensuite découpé en substrats destinés à subir des traitements thermiques comme un bombage et/ou une trempe. Une faible rugosité de surface assure également
10 une meilleure résistance à la corrosion et minimise tout effet de « voile » dû à un certain taux de réflexion diffuse. Enfin, une grande pureté, notamment un taux très faible de particules absorbantes du type carbone, associée à un niveau de cristallisation relativement élevé confèrent aux couches selon l'invention une très haute réflexion lumineuse, ce que l'on recherche avant
15 tout pour fabriquer des miroirs.

La faisabilité industrielle du procédé selon l'invention ne s'opère donc pas au détriment des performances des couches réfléchissantes ainsi fabriquées, bien au contraire.

Il est important que les dépôts soient effectués en atmosphère inerte ou
20 réductrice, afin de s'assurer que la poudre métallique ne s'oxyde pas avant son contact avec le ruban de verre, ni la couche elle-même pendant sa formation. On peut effectuer le dépôt dans l'enceinte du bain float, et bénéficier ainsi de son atmosphère contrôlée qui est un mélange d'azote et d'hydrogène. Alternativement, on peut effectuer le dépôt en aval de l'enceinte du bain float,
25 notamment dans un caisson essentiellement étanche prolongeant éventuellement ladite enceinte. Un tel « prolongement » est notamment décrit dans le brevet FR-2 348 894.

Avantageusement, on effectue le dépôt de la couche réfléchissante quand le ruban de verre est à une température supérieure ou égale à la
30 température de fusion du métal : on s'assure ainsi de la fusion des particules de métal arrivant sur le verre, et/ou de la bonne répartition du métal fondu à sa surface.

- 6 -

La mise en contact du métal sous forme pulvérulente avec la surface du verre peut s'effectuer selon deux modes de réalisation différents.

Le premier mode de réalisation consiste à projeter ladite poudre métallique en suspension dans un gaz vecteur inerte ou réducteur, pour éviter son oxydation, notamment à l'aide d'une buse de distribution. Il peut s'agir d'une buse statique, qui est disposée au-dessus du verre et sensiblement transversalement à son axe de défilement, sur tout ou partie de la largeur dudit ruban. Il peut aussi s'agir d'une buse mobile, qui est animée d'un mouvement de va-et-vient selon un axe sensiblement transversal à l'axe de défilement du ruban de verre. Dans le cas du dépôt d'une couche faite d'un seul métal, par exemple Al, la poudre n'est faite que de grains dudit métal. Quand la couche finale est en alliage, la poudre est, de préférence, un mélange de poudres de chacun des composants du revêtement final, mélange dont on peut ajuster les proportions selon les besoins, ou une poudre directement réalisée à partir de l'alliage.

La granulométrie de la poudre ou du mélange de poudres (en fait le diamètre moyen des particules qui la constituent) est avantageusement comprise entre $0,1\ \mu\text{m}$ et $100\ \mu\text{m}$ et notamment entre $1,0$ et 50 micromètres, par exemple entre 5 et 10 micromètres. Dans une telle gamme de tailles de particules, les « grains » de poudre vont pouvoir fondre et coalescer de manière optimale sur le verre.

Le second mode de réalisation consiste à générer « in situ » le métal sous forme pulvérulente au-dessus du ruban de verre, à partir d'au moins un dérivé métallique, notamment gazeux, dont on provoque la décomposition en métal par activation thermique et/ou mise en contact entre eux de dérivés susceptibles de réagir ensemble. C'est une autre manière de s'assurer que le métal, formé dans l'atmosphère inerte ou réductrice régnant au-dessus du verre, est non oxydé. En outre, en partant de matières premières sous forme gazeuse, on peut s'inspirer de la technologie de pyrolyse en phase gazeuse, CVD, sans en avoir tous les inconvénients précités, puisque dans le cadre de l'invention, s'il y a bien décomposition, elle s'opère au-dessus du verre et non à son contact.

- 7 -

La poudre ainsi formée présente de préférence la même granulométrie que celle évoquée précédemment.

De préférence, la formation de poudre de métal « in situ » se fait à partir de dérivé(s) métallique(s) choisi(s) parmi les alkyls métalliques, les hydrures métalliques, les composés mixtes d'hydrures et d'alkyl métalliques complexés par l'ammoniac ou par une amine, notamment des alanes dans le cas de l'aluminium : soit on choisit un seul type de « précurseur », soit différents types de précurseurs, notamment quand la couche à obtenir est en alliage.

Leur température de décomposition en métal est en général comprise entre 50°C et 600°C, notamment entre 100°C et 450°C. On constate donc qu'une telle gamme de températures ne coïncide pas avec la température qu'a le ruban de verre lors du dépôt de la couche : il y a, contrairement à une pyrolyse en phase gazeuse, décorrélation entre la température de décomposition du dérivé métallique choisi et la température du verre au moment du dépôt, et on a donc beaucoup plus de liberté pour optimiser chacune d'entre elles indépendamment de l'autre, et pour sélectionner le(s) dérivé(s) métallique(s) adéquat(s).

Il est possible d'associer, dans l'invention, au(x) dérivé(s) métallique(s) au moins un additif promoteur de nucléation ou de croissance contrôlée des grains de métal. Cet additif aide à ajuster la granulométrie de la poudre formée au-dessus du verre.

Les dérivés métalliques sont donc introduits au-dessus du ruban de verre sous forme gazeuse, avantageusement à l'aide d'un dispositif dont les parois définissent un canal de guidage de la poudre générée. Les parois de cette cavité sont de préférence sensiblement verticales, éventuellement divergentes ou au contraire convergentes en direction du ruban de verre, et sur au moins une partie de sa hauteur on crée un « gradient thermique » approprié. On comprend par « gradient thermique » un contrôle précis de la température qui, de manière relativement progressive, est choisie de préférence croissante en direction du verre. C'est par ce réglage de ce gradient de température que l'on va contrôler le moment et la zone dans la cavité, où va s'opérer d'une part la décomposition des dérivés métalliques en grains de métal, et d'autre part une bonne croissance des grains métalliques pour arriver à une granulométrie

- 8 -

satisfaisante, notamment de 5 à 10 micromètres comme dans le premier mode de réalisation selon l'invention.

Dans une variante préférée, le procédé consiste à injecter les dérivés métalliques en partie supérieure de la cavité du dispositif, et à extraire les effluents issus de leur décomposition par des moyens d'évacuation latéraux ménagés dans les parois de la cavité, extraction réalisée de préférence au niveau ou à proximité du niveau où se forme la poudre métallique et où elle atteint une granulométrie suffisante. On s'assure ainsi de leur évacuation avant qu'ils ne touchent le verre ou ne s'incorporent par réaction chimique dans les grains métalliques pour former par exemple un carbure ou un nitrure du métal concerné, la poudre « tombant » quant à elle par simple gravité sur le verre. On peut également prévoir d'injecter en au moins un point de la cavité un gaz inerte ou réducteur : il peut aider à éviter tout risque d'agglomération de poudre de métal sur les parois de la cavité.

Par ailleurs, la cavité se trouvant au moins partiellement dans l'atmosphère inerte et/ou réductrice régnant au-dessus du verre, elle est conçue de manière à être elle-aussi emplie d'une telle atmosphère. Si les dérivés métalliques gazeux sont introduits en suspension dans un gaz vecteur, celui-ci sera bien sûr également choisi de préférence de nature inerte et/ou réductrice.

Que l'on projette la poudre de métal directement ou à partir de dérivés métalliques, il faut comprendre dans l'invention qu'elle se liquéfie ou fusionne soit au contact du verre, soit à proximité du verre mais légèrement au-dessus, sous l'effet de la chaleur émise à courte distance par le ruban de verre. Elle peut alors arriver en pluie de gouttelettes sur le verre.

Une autre possibilité selon l'invention est de partir non pas d'une poudre de métal ou de dérivés métalliques gazeux, mais du métal déjà fondu, que l'on peut distribuer à la surface du verre à l'aide d'une buse de distribution statique disposée au-dessus du verre et transversalement à son axe de défilement, qui délivre un « rideau » de métal fondu sur le verre. On peut, alternativement, avoir aussi recours à une buse mobile, animée d'un mouvement de va-et-vient transversal au-dessus du verre, du type pistolet de pulvérisation.

- 9 -

Comme évoqué précédemment, les couches réfléchissantes selon l'invention présentent deux caractéristiques très avantageuses :

□ d'une part, elles sont denses, davantage que des couches qui seraient, par exemple, obtenues par pyrolyse ou, a fortiori, par des techniques de dépôt sous vide du type pulvérisation cathodique ou évaporation. Cette densité, notamment pour les couches en aluminium, d'au moins 80 et même d'au moins 90 à 95% de la densité théorique massique dudit matériau. Et une densité aussi élevée permet d'atteindre des valeurs de réflexion lumineuse supérieures, à épaisseur donnée, (à noter que l'on peut mesurer ces valeurs de densité, de manière indirecte, à partir des valeurs de densité électronique mesurées par un réflectomètre à rayons X),

□ d'autre part, ces couches contiennent pas ou très peu d'impuretés, alors que les impuretés de type carbone, oxygène ou azote ont tendance à augmenter l'absorption et/ou la transmission de la couche au détriment de sa réflexion lumineuse. Ce faible taux d'impuretés se conjugue donc à une forte densité pour parvenir à avoir un effet miroir maximal à épaisseur donnée. Les valeurs maximales d'impuretés varient légèrement en fonction du procédé selon l'invention choisi : si l'on « part » des matériaux constitutifs de la couche, sous forme pulvérulente ou fondue, sans impliquer de décomposition de précurseurs au moins pour partie organiques, la couche peut être extrêmement pure. Ainsi, elle ne contient généralement qu'au plus 1% atomique d'impuretés comme O ou C, impuretés s'incorporant éventuellement dans la couche lors de sa formation, par exemple par pollution atmosphérique ou étant présentes dans la poudre de départ. Le plus souvent, le taux d'impuretés est inférieur à 1% atomique et reste en dessous du seuil de détectabilité des appareils de mesure, en l'occurrence une microsonde électronique à balayage. Si, par contre, on part de précurseurs sous forme de dérivés métalliques au moins pour partie organiques, les couches réfléchissantes restent très pures, mais avec éventuellement un taux d'impuretés légèrement supérieur que dans le cas précédent, notamment d'au plus 2 à 3% atomique. Il peut s'agir de carbone, d'oxygène ou d'azote, notamment lorsqu'on part de composés du type alane.

- 10 -

Quelle que soit la manière avec laquelle on amène le métal en contact avec le verre, il peut être intéressant de traiter la surface du verre avant le dépôt de la couche métallique à proprement dit. On peut avoir au moins deux raisons d'effectuer un tel pré-traitement : d'une part, il peut viser à faciliter le mouillage/l'accrochage de la couche sur le verre. D'autre part, il peut aussi viser à inhiber une réaction parasite à l'interface verre/métal qui tendrait à former, à partir du métal et de l'oxyde de silicium contenu dans le verre, l'oxyde métallique correspondant au métal et du silicium.

Il peut s'agir seulement d'une « sensibilisation » de surface, consistant à amener un produit gazeux au contact du verre sans que s'opère de véritable réaction chimique, mais avec une adsorption au moins partielle du gaz par la surface du verre. Le gaz peut, par exemple, être du tétrachlorure de titane TiCl_4 .

Mais le pré-traitement peut aussi comprendre le dépôt d'au moins une couche dite « intermédiaire » préalablement au dépôt de la couche. La ou les couches intermédiaires peuvent être avantageusement choisies à base d'au moins un des matériaux appartenant au groupe suivant : silicium, oxydes tels que l'oxyde, l'oxycarbure ou l'oxynitride de silicium, l'oxyde de titane TiO_2 , l'oxyde de cérium, l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 , l'oxyde de zirconium ZrO_2 , l'oxyde de zinc ZnO , des nitrures tels que le nitrure d'aluminium AlN , le nitrure de silicium Si_3N_4 , le nitrure de titane TiN , le nitrure de zirconium, l'oxyde de bore, l'oxyde d'yttrium, l'oxyde de magnésium, l'oxyde mixte d'Al et de Si, l'oxyde d'aluminium fluoré, le fluorure de magnésium MgF_2 . Il peut aussi s'agir de carbures. Leur dépôt est réalisé de préférence par pyrolyse en phase gazeuse (CVD). Cette couche intermédiaire a, de préférence, un indice de réfraction maximum de 1,8 et une absorption lumineuse au plus égale à 3%. Son épaisseur optique peut-être comprise entre 40 et 120 nm et de préférence entre 70 et 100 nm. Le rôle chimique de cette couche intermédiaire est donc la protection de la couche mince réfléchissante métallique, soit à l'issue de la production du miroir, à la sortie de l'enceinte du bain float, soit ultérieurement lors d'un traitement thermique ultérieur du miroir ou même au cours du temps, pendant la durée de vie du miroir en situation d'usage normal, dans une salle de bain par exemple.

- 11 -

Une fois la couche métallique réfléchissante déposée sur le ruban de verre float, il est conseillé d'envisager un post-traitement destiné à la préserver de l'oxydation. La façon la plus efficace de le faire est de la recouvrir d'au moins une couche dite « supplémentaire », notamment quand le ruban se trouve
5 encore dans l'atmosphère inerte ou réductrice dans laquelle s'est fait le dépôt de la couche réfléchissante.

La ou les couches supplémentaires peuvent être en particulier choisies à base de nitrure, comme le nitrure d'aluminium, le nitrure de silicium ou le nitrure de titane.

10 Mais elles peuvent aussi être à base d'oxyde(s), notamment comprenant au moins un oxyde appartenant au groupe suivant : oxyde de titane TiO_2 , d'étain SnO_2 , de zirconium ZrO_2 , de zinc, de niobium, de tungstène, d'antimoine, de bismuth, de tantale, d'Yttrium, en nitrure d'aluminium ou de
15 silicium, ou oxyde d'étain fluoré ou en « diamond-like carbon » (DLC), l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 , en oxyde, oxycarbure et/ou oxynitrure de silicium, oxyde de vanadium. Dans ce dernier cas, pour limiter encore tout contact de la couche métallique réfléchissante avec un composé contenant de l'oxygène, on peut prévoir de déposer entre la couche métallique et la ou les couches
20 d'oxyde une couche « sacrificielle » de silicium, suffisante pour éviter le contact métal/oxyde, mais assez mince pour ne pas pénaliser l'empilement de couches en termes d'absorption lumineuse (cette remarque s'applique également quand on choisit une couche « intermédiaire » en silicium pure : on a avantage à en limiter également l'épaisseur à quelques nanomètres). Les dépôts de couche(s) supplémentaire(s) sont réalisés de préférence par pyrolyse
25 en phase gazeuse.

La couche supplémentaire recouvrant la couche métallique réfléchissante peut présenter un gradient de composition chimique et/ou d'indice de réfraction dans son épaisseur. Il peut notamment s'agir d'un gradient d'indice croissant ou décroissant, notamment par dépôt d'un matériau à bas indice de
30 réfraction (par exemple compris entre 1,45 et 1,60), s'enrichissant progressivement au fur et à mesure de la formation de la couche en un matériau à indice de réfraction plus élevé, notamment supérieur à 2 ou l'inverse. Un gradient de composition chimique permet très avantageusement

- 12 -

de conférer deux propriétés à une couche unique, et de les optimiser en parallèle sans sacrifier l'une au profit de l'autre, notamment en ce qui concerne l'adhésion de la couche à la couche (ou aux couches) avec laquelle (lesquelles) elle est en contact ainsi que sa durabilité mécanique/chimique...

- 5 On peut obtenir ce gradient d'indice et/ou ce gradient de composition chimique par pyrolyse en phase gazeuse, en utilisant une buse de distribution utilisant deux fentes d'injection, une pour chacun des précurseurs gazeux nécessaire à l'obtention des deux matériaux à bas et haut indice, et en la configurant de manière à provoquer, le long du verre, un mélange partiel et
- 10 progressif entre les deux veines gazeuses issues de deux fentes d'injection.

Comme « couche supplémentaire à gradient » de composition préférée, on utilise une couche à base d'oxyde de silicium qui s'enrichit progressivement en oxyde de titane : si l'on a disposé une fine couche de silicium « sacrificielle » sur la couche réfléchissante, on obtient ainsi une excellente

15 adhésion Si/SiO₂ ou Si/SiO_xC_y du côté de la couche réfléchissante, et l'on « achève » l'empilement par de l'oxyde de titane qui, s'il est bien cristallisé, présente des caractéristiques anti-salissures et/ou anti-buée très intéressantes, de part ses propriétés photocatalytiques connues.

On peut aussi choisir de recouvrir la couche réfléchissante métallique

20 d'au moins une séquence de couches à bas et haut indices, par exemple une séquence SiO₂/TiO₂.

Chaque couche supplémentaire a de préférence une épaisseur géométrique d'au moins 10 nm, et notamment comprise entre 20 et 150 nm, notamment entre 50 et 120 nm.

- 25 De manière plus générale, en ce qui concerne la nature des matériaux constitutifs des couches complémentaires intermédiaires « externe » et supplémentaire « interne », ceux-ci sont choisis de manière à « interférer » optiquement le moins possible avec la couche réfléchissante.

De préférence, ils sont donc choisis à base de matériau ou de mélange de

30 matériau(x) transparent(s) dans les longueurs d'onde appartenant au domaine du visible.

Ils peuvent être ainsi à base d'oxyde(s), oxycarbure(s) ou oxynitride(s) des éléments du groupe 2a, 3b, 4b, 3a, 4a et des lanthanides du tableau de

- 13 -

classement périodique de Mendeleïef, notamment les oxydes, oxycarbures ou oxynitrures de magnésium Mg, de calcium Ca, d'yttrium Y, de titane Ti, de zirconium Zr, d'hafnium Hf, de cérium Ce (CeO_2 ou Ce_2O_3), d'aluminium Al, de silicium Si ou d'étain Sn. Comme oxydes transparents, on peut aussi avoir
5 recours à des oxydes métalliques dopés comme l'oxyde d'étain dopé au fluor $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$.

Parmi tous ces composés, on a avantage à choisir les oxydes qui présentent une valeur d'enthalpie libre standard de formation ΔG° par mole d'oxygène à haute température, notamment vers 500 à 600°C, qui soit
10 inférieure ou égale à celle du métal dont est constituée la couche réfléchissante, en se reportant par exemple au diagramme mentionnant les enthalpies libres de formation des oxydes en fonction de la température, également connu sous le nom de diagramme d'Ellingham. Ainsi, thermodynamiquement, l'oxydation du métal de la couche réfléchissante n'est
15 pas favorisée, et on limite donc ainsi au maximum tout risque d'oxydation ou de détérioration de la couche réfléchissante à chaud, lors de son dépôt qui, s'il est effectué sur le ruban de verre float, est réalisé effectivement aux alentours de 450 à 700°C.

Ainsi, quand la couche réfléchissante est choisie à base d'aluminium, il
20 est avantageux de choisir comme couches complémentaires externe et/ou interne des couches à base d'oxydes d'aluminium, de zirconium, de magnésium ou de lanthane. Ces couches d'oxyde peuvent notamment être déposées par des techniques de pyrolyse en phase solide, liquide ou gazeuse. Si le dépôt s'effectue dans l'enceinte du bain float, il s'agira plutôt de pyrolyse
25 en phase gazeuse CVD. Hors enceinte float, on peut avoir recours à des techniques de CVD, de pyrolyse en phase solide ou liquide. Ainsi, on peut déposer par CVD des couches d'oxyde tels que l'oxyde ou l'oxycarbure de silicium à partir de précurseurs gazeux de type silane et éthylène, comme décrit dans le brevet EP-0 518 755. Les couches de TiO_2 peuvent être
30 déposées par CVD à partir d'un alcoolate tel que le tétra-isopropylate de titane, et l'oxyde d'étain, toujours par CVD à partir de monobutyltrichlorure d'étain ou de dibutyldiacétate d'étain. Les couches d'oxyde d'aluminium peuvent être déposées par pyrolyse en phase liquide ou gazeuse à partir de

- 14 -

précurseurs organo-métalliques tels que l'acétylacétonate ou l'hexafluoroacétonate d'aluminium.

Les couches complémentaires transparentes peuvent aussi être choisies à base de nitrure ou de mélange de nitrures d'au moins un des éléments du groupe 3a du tableau de classement périodique, tels que le nitrure d'aluminium AlN , de gallium GaN_x ou de bore BN_x . On peut déposer les couches d' AlN par exemple par CVD, de manière connue, à partir de précurseurs alkyl ou hydrure d'aluminium associés à des précurseurs azotés type ammoniac et/ou amine. En tant que nitrure transparent peut aussi être utilisé le nitrure de silicium Si_3N_4 .

Le nitrure de silicium Si_3N_4 est en effet également un matériau très efficace pour protéger la couche réfléchissante de l'oxydation. Il peut être déposé par CVD à partir de silane et d'ammoniac et/ou d'amine.

Au moins une des couches complémentaires, et plus particulièrement la couche externe, peut également être choisie à base d'un matériau transparent du type diamant ou « Diamond-like Carbon » (DLC), ce type de matériau présentant une dureté élevée et protégeant ainsi très efficacement l'empilement de couches sous-jacent des abrasions mécaniques si cela s'avère nécessaire (c'est également vrai, dans une moindre mesure, pour l'oxyde de titane).

L'une au moins des couches complémentaires « interne » et « externe » peut également être choisie non pas à base de matériaux transparents dans le visible, mais au contraire à base de matériau(x) plus ou moins absorbant(s) dans le visible, différent(s) de ceux pouvant par ailleurs constituer la couche réfléchissante. De manière à ce qu'elles n'interfèrent pas ou quasiment pas optiquement, comme c'est le cas des matériaux transparents pré-listés, on préfère alors cantonner ce type de couches complémentaires à des épaisseurs faibles, notamment inférieures ou égales à 10 nm, notamment de l'ordre de 1 à 8 nm. Il peut s'agir de nitrures de métal de transition tels que le nitrure de tungstène W, de zirconium Zr, d'hafnium Hf, de niobium Nb, de titane Ti ou encore le nitrure de carbone. Il peut aussi s'agir de matériaux semi-conducteurs tels que le silicium.

On choisit alors les matériaux en fonction de leur affinité par rapport au verre et/ou du matériau de la couche réfléchissante et de leur inertie chimique

- 15 -

vis-à-vis de cette dernière. Ainsi, il peut être intéressant de choisir une fine couche interne en Si quand la couche réfléchissante est en métal, ce matériau étant une barrière efficace à la diffusion des alcalins et de l'oxygène provenant du verre, et, en outre pouvant jouer le rôle de promoteur d'adhérence
5 verre/métal. Le silicium peut être déposé par CVD à partir de SiH_4 .

Au moins une des couches complémentaires peut également présenter un gradient de composition chimique dans son épaisseur, ce qui permet très avantageusement de conférer une double propriété à une couche unique.

Il peut ainsi s'agir d'une couche complémentaire « interne » à base de
10 SiO_2 ou SiO_xC_y s'enrichissant progressivement en silicium, ou à base de SiO_2 ou SiO_xC_y s'enrichissant progressivement en oxyde du métal de la couche réfléchissante tel que Al_2O_3 si la couche réfléchissante est en aluminium. On optimise ainsi le rôle de promoteur d'adhérence et de réducteur de contraintes mécaniques de la couche interne, avec une affinité améliorée de cette dernière
15 à la fois à son interface avec le verre et à son interface avec la couche réfléchissante.

La couche complémentaire externe peut également présenter un gradient de composition chimique à base d'oxyde du métal de la couche réfléchissante tel qu' Al_2O_3 ou à base de SiO_xC_y , s'enrichissant progressivement en oxyde de
20 titane, l'oxyde de type Al_2O_3 présentant une bonne affinité et une haute inertie chimique vis-à-vis de l'aluminium lorsque c'est ce type de matériau qui constitue la couche réfléchissante, le TiO_2 quant à lui pouvant améliorer la durabilité mécanique de l'empilement et éventuellement lui conférer des propriétés anti-buées/anti-salissures intéressantes, comme cela est décrit dans
25 le brevet FR95/10839 déposé le 15 septembre 1995.

On peut obtenir ces gradients de composition chimique par pyrolyse en phase gazeuse, en utilisant une buse de distribution utilisant deux fentes d'injection, une pour chacun des précurseurs gazeux nécessaire à l'obtention des deux matériaux, et en la configurant de manière à provoquer, le long du
30 verre, un mélange partiel et progressif entre les deux veines gazeuses issues de deux fentes d'injection, comme cela est par exemple décrit dans la demande PCT/FR96/01073 déposée le 10 juillet 1996.

- 16 -

Les couches complémentaires internes et externes ont généralement des épaisseurs géométriques comprises entre 1 et 200 nm, notamment entre 30 et 160 nm si elles sont transparentes et entre 1 et 5 nm si elles sont absorbantes.

- 5 En fait, les épaisseurs des couches complémentaires sont à moduler en fonction de nombreux paramètres, dont la nature même de ces couches, celle de la couche réfléchissante, et le type d'agressions que l'empilement de couches aura à subir. Ainsi, il est préférable que la couche réfléchissante soit « isolée » chimiquement, à l'aide à la fois d'une couche complémentaire
- 10 interne et d'une couche complémentaire externe, pour préserver ses propriétés lors de son dépôt à chaud. En outre, si le substrat verrier doit ensuite subir des traitements thermiques du type recuit, bombage ou trempe, ces couches rempliront à nouveau leur rôle de protection, et dans ce dernier cas, il peut être avantageux de les prévoir plus épaisses que dans le cas où le substrat n'a
- 15 pas à subir ce type de traitement post-dépôt.

Des modes de réalisation de l'empilement de couches selon l'invention peuvent être les suivants :

- 20 TiN ou AlN/Al/AlN
AlN/Al/SiO_xC_y
Al/SiO_xC_y
SiO_xC_y/Al/SiO_xC_y
Si/Al/SiO_xC_y
Al₂O₃/Al/Al₂O₃

- 25 L'invention prévoit aussi l'application d'un substrat verrier tel que précédemment décrit et dont la couche externe est en TiO₂ (ou s'achève par du TiO₂ en cas de couche à gradient de composition) à la réalisation d'un vitrage ou d'un miroir anti-salissures et/ou anti-buée ; de même que l'application de ce substrat dont la couche complémentaire externe est plus dure que la couche réfléchissante et notamment à base de diamant ou de
- 30 « diamond like carbon », à la réalisation de miroirs anti-abrasion.

Il est également prévu d'appliquer le substrat verrier de l'invention à la réalisation d'un vitrage chauffant grâce au passage de courant dans la couche réfléchissante, d'épaisseur adaptée.

- 17 -

L'invention a également pour objet tous les produits obtenus, notamment ceux obtenus après découpe du ruban de verre float, de préférence à partir du procédé précédemment défini, ou par tout autre procédé permettant d'obtenir des caractéristiques similaires, notamment en termes de densité et de faible
5 taux (voire de taux nuls ou quasiment nuls) en impuretés au niveau, notamment, des couches réfléchissantes.

Deux applications sont particulièrement visées : en premier lieu, il s'agit d'employer ces produits en tant que vitrages, aussi bien pour le bâtiment que pour l'automobile, la couche réfléchissante en métal, notamment en
10 aluminium, conférant à ces derniers une fonction de protection solaire. On limite alors usuellement l'épaisseur de la couche réfléchissante à au plus 30 nm, afin de garder un niveau de transmission lumineuse suffisant.

En second lieu, on peut les utiliser en tant que miroirs. Dans ce cas, il est nécessaire d'atteindre une très forte réflexion de la lumière et il est donc
15 préférable d'utiliser des couches de métal d'au moins 30 nm d'épaisseur cette fois.

De manière plus générale, le substrat verrier revêtu selon l'invention a des applications très diverses, et peut être utilisé dans des miroirs réfléchissants ou semi-réfléchissants, dont les miroirs de fond de cellule photovoltaïque, les
20 miroirs de fond de bassin et les miroirs de photocopieuse, des vitrages de protection solaire pour bâtiment ou tout véhicule (du type bas-émissif ou anti-solaire), les vitrages anti-rayonnements électromagnétiques (ondes radar, ou ondes radio), les rétroviseurs, les éléments verriers d'ameublement, les parois d'habitable du type aquarium ou piscine, en tant que cloisons intérieures, verre
25 décoratif. Le substrat selon l'invention peut aussi être utilisé en employant la couche réfléchissante en tant qu'électrode conductrice par exemple dans les vitrages électrochimiquement actifs tels que les vitrages électrochromes, viologènes, les vitrages à cristaux liquides ou à valve optique.

L'invention vise également le procédé de fabrication de l'empilement de
30 couches dont est revêtu le substrat verrier, notamment par dépôt à chaud de la couche réfléchissante à partir de métal en poudre fondu selon le procédé « D.P.M. » précédemment mentionné,. La ou les couches complémentaires

- 18 -

sont déposées de préférence par dépôt pyrolytique en phase gazeuse, liquide ou solide.

Le mode de fabrication préféré consiste à déposer l'ensemble des couches à chaud, sur le ruban d'un verre float, en déposant de préférence au moins les deux premières couches dans l'enceinte du bain float. Ainsi, les dépôts s'effectuent en continu avec un gain en termes de temps et de coût de production significatif par rapport aux techniques de dépôt en reprise du type pulvérisation cathodique, sol-gel ou immersion dans un bain d'argenture, avec en outre la solidité et l'adhérence au substrat caractéristiques des couches déposées à température élevée.

Un exemple de réalisation de produits selon l'invention peut aussi être un substrat verrier, miroir ou vitrage, qui contient la séquence :

aluminium/nitruure d'aluminium, ou encore

aluminium/silicium/oxyde, ou

aluminium/nitruure d'aluminium.

D'autres détails et caractéristiques avantageuses ressortent de la description ci-après d'exemples de réalisation non limitatifs à l'aide des figures suivantes :

□ figure 1 : une coupe transversale d'un substrat verrier revêtu selon l'invention,

□ figure 2 : une coupe transversale de la portion de l'enceinte du bain float où est réalisé le dépôt de la couche réfléchissante métallique selon l'invention.

On précise qu'aussi bien la figure 1 que la figure 2 sont des représentations très schématiques ne respectant pas scrupuleusement les proportions, ceci afin de faciliter leur lecture.

Les exemples suivants ont été réalisés sur un ruban de verre float de 4 mm d'épaisseur, verre silico-sodo-calciqie clair qui, une fois découpé, est commercialisé par la société SAINT-GOBAIN VITRAGE sous le nom de Planilux.

Il pourrait tout aussi bien s'agir de verre extra-clair ou de verre teinté dans la masse, comme le verre qui, une fois découpé, sont commercialisés par

- 19 -

la société SAINT-GOBAIN VITRAGE, respectivement sous le nom de Diamant et sous le nom de Parsol.

Après découpe, on obtient, comme cela est représenté en figure 1, des substrats verriers munis d'un empilement de couches de la façon suivante : le
5 substrat 1 est revêtu d'une première couche 2 optionnelle dite intermédiaire en silicium, elle-même recouverte par la couche réfléchissante en métal 3. Celle-ci est recouverte d'une couche 4 optionnelle supplémentaire à nouveau à base de silicium, sur laquelle est disposée une seconde couche supplémentaire
5.

10 Dans tous les exemples, la couche réfléchissante 3 est en aluminium, et est déposée sur le ruban de verre par un procédé explicité à l'aide de la figure 2.

La portion de ruban de verre 10 tel que représenté dans cette figure se trouve dans l'enceinte du bain float : le ruban 10 surnage à la surface d'un
15 bain d'étain en fusion 11 à l'intérieur d'une enceinte non représentée contenant le bain d'étain et emplie d'une atmosphère contrôlée composée d'un mélange d'azote et d'hydrogène. Le verre se déverse sur le bain d'étain 11 à partir d'un four de fusion de verre, non représenté, situé à gauche de la figure 2, s'y étale pour former un ruban, lequel est extrait du bain à une vitesse
20 constante dans le sens de la flèche par des moyens extracteurs montés à la sortie du bain, du côté droit de la figure.

Au-dessus du ruban 10, qui est d'une largeur d'environ 3,30 mètres, dans une zone du bain float où le verre a acquis sa stabilité dimensionnelle, est monté un dispositif 12 disposé entièrement à l'intérieur de l'enceinte du bain
25 float. Celui-ci se présente sous la forme d'une buse de distribution en gaz, au-dessus du ruban de verre 10, disposé transversalement à son axe de défilement et sur toute sa largeur. Le dispositif 12 définit une cavité 15 de forme approximativement parallélépipédique à l'aide de parois internes latérales 14 et supérieures 14', dont des parois 14 transversales à l'axe du verre qui
30 sont sensiblement verticales ou légèrement convergentes ou divergentes en direction du verre. Ces parois s'achèvent, en partie inférieure, très près de la surface du verre, par exemple à une distance d de moins de 20 millimètres de la surface du verre. Dans ces parois sont ménagées différentes ouvertures :

- 20 -

• des ouvertures dans la paroi supérieure 14' et/ou dans les parois latérales 14 assurant un passage du mélange de gaz $N_2 + H_2$ de l'enceinte du bain float à l'intérieur de la cavité 15 ;

5 • une pluralité d'ouvertures 16 ménagées dans la paroi supérieure 14' ou dans la partie supérieure des parois 14, disposées en ligne régulièrement sur toute la largeur de la cavité 15, à la manière d'injecteurs, dans lesquelles débouchent des conduits d'amenée 17 reliés à des moyens d'alimentation en un mélange gazeux x non représentés ;

10 • une pluralité d'ouvertures 18 ménagées dans au moins une des parois latérales transversales 14, notamment à environ le quart ou les 3/4 de la hauteur desdites parois, dans lesquelles débouchent des conduits d'évacuation de gaz reliés à des moyens d'extraction non représentés ;

15 • une pluralité d'ouvertures 19 ménagées dans au moins une des parois latérales de la cavité 15, notamment dans le premier tiers de la hauteur de la cavité, dans lesquelles débouchent des conduits d'amenée 20 de gaz reliés à des moyens d'alimentation en un mélange $N_2 + H_2$ non représenté, mélange similaire ou identique à celui régnant dans l'enceinte float.

Dans l'épaisseur des parois internes 14, 14' et externes 21 du dispositif 12, sont disposés des moyens aptes à contrôler et réguler la température de la cavité 15 le long de sa hauteur h, notamment des moyens de calorifugeage/chauffage associés à des moyens de refroidissement, dont le fonctionnement est lié à des mesures de température à l'intérieur de la cavité effectuées régulièrement par des capteurs adaptés : on crée, soit par des ajustements manuels sur lesdits moyens de calorifugeage/refroidissement, soit 25 par régulation automatique électronique/informatique, un profil de température le long de la hauteur h de la cavité, de manière à avoir un gradient de température croissant en direction du ruban de verre 10, qui démarre à environ 30 à 100°C en partie supérieure à proximité des ouvertures 16 jusqu'à plus de 600°C à proximité du verre.

30 Le dispositif 12 fonctionne de la manière suivante : on injecte par les ouvertures 16 en permanence de la vapeur de dérivé d'aluminium en suspension dans un gaz inerte comme l'azote ; c'est le mélange x mentionné plus haut. Ce dérivé peut être notamment $Al(CH_3)_3$, $Al(C_2H_5)_3$, $AlH_3(NH_3)$ ou

- 21 -

AlH_3 (amine). Ici, il s'agit plus précisément du diméthylmonoéthylamine alane, hydrure stabilisé par une amine se décomposant en aluminium métallique à environ 180 à 200°C, et dont la formule est $\text{AlH}_3(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2)$.

Dans la zone d'injection de la cavité, la température est d'environ 40°C,

5 le mélange x est projeté dans la cavité sensiblement perpendiculairement au plan défini par le ruban de verre 10. La température dans la cavité augmentant au fur et à mesure qu'on se rapproche du verre, l'alane se décompose pour former de l'aluminium pulvérulent 22 dans une zone h_1 de la cavité 15 où est atteinte sa température de décomposition, zone située approximativement
10 dans la moitié supérieure de la cavité : les grains d'aluminium sont alors entraînés par simple gravité au contact du verre, tandis que les effluents issus de la décomposition de l'alane, sont extraits par les ouvertures 18, dans cette zone h_1 de formation de la poudre. On ajuste les paramètres de la réaction de décomposition de l'alane, notamment pour obtenir une poudre de grains de
15 diamètre suffisamment grand pour que l'on puisse effectuer l'extraction des effluents sans entraîner dans les conduits d'extraction la poudre 22 formée et aussi pour éviter que les effluents ne réagissent à plus haute température avec les grains d'aluminium selon un mécanisme chimique indésiré.

La poudre « arrive » sur le ruban de verre alors que celui-ci est à une
20 température de 660 à 700°C, notamment d'environ 680°C, c'est-à-dire à une température qui est située entre la température maximale à laquelle le verre est stable dimensionnellement (700-750°C) et la température de fusion de l'aluminium (environ 650-660°C). Les grains d'aluminium, au contact du verre, fondent instantanément et les gouttelettes coalescent pour laisser un
25 film d'aluminium fondu continu, qui va progressivement se solidifier au fur et à mesure que la température du verre diminue pour descendre en-dessous de la température de fusion de l'aluminium.

On peut moduler en fonction des besoins l'épaisseur finale de la couche d'aluminium ainsi déposée en ajustant différentes paramètres de dépôt,
30 notamment la concentration en alane dans le mélange gazeux x, le débit dudit mélange etc...

Par ailleurs, l'injection par les ouvertures 19 de mélange de gaz H_2/N_2 , est réalisée de manière à ce que le mélange soit projeté vers le haut de la cavité

- 22 -

15, notamment de manière approximativement tangentielle aux parois latérales 14 : on évite ainsi l'accumulation de poudre d'aluminium le long de ces parois, donc on ralentit l'encrassement de la cavité 15 et on prévient tout risque de chute brusque de grains agglomérés en un point du ruban pouvant nuire à la
5 qualité du revêtement.

Reprenant le schéma de la figure 1, on dépose donc la couche 3 d'aluminium à l'aide du dispositif 12 qui vient d'être décrit. Préalablement à ce dépôt, on dépose par CVD, de manière connue, une fine couche 2 de silicium pur à partir de silane, par exemple comme cela est décrit dans le brevet
10 français FR-2 382 511, à l'aide d'une buse disposée juste en amont du dispositif 12, quand le ruban de verre a déjà acquis sa stabilité dimensionnelle, c'est-à-dire quand il est à environ 700°C.

Avant que le ruban de verre muni de la couche intermédiaire 2 en silicium et de la couche réfléchissante 3 en aluminium ne quitte l'enceinte du bain
15 float, on dépose une ou plusieurs couches supplémentaires, dont les séquences seront données en détail dans les exemples suivants. Il s'agit de couches de nitrure d'aluminium, que l'on dépose par CVD de manière connue à partir des précurseurs alkyl ou hydruure d'aluminium avec ammoniac ou amine, et/ou de couches d'oxyde tel que l'oxyde ou l'oxycarbure de silicium, que l'on
20 dépose de manière connue par CVD à partir de silane et d'éthylène, comme cela est décrit dans le brevet EP-0 518 755, ou encore d'oxyde d'étain déposé par CVD de manière connue à partir de précurseurs gazeux comme le monobutyltrichlorure d'étain ou le dibutyldiacétate d'étain, ou encore d'oxyde de titane déposé par CVD de manière connue à partir de précurseurs gazeux
25 comme un alcoolate de titane du type trétaisopropylate de titane.

On peut noter qu'à la place de ou en combinaison avec la couche d'oxyde en SnO_2 ou en TiO_2 , on peut tout aussi bien utiliser des couches d'oxyde de silicium déposées par CVD à partir de précurseurs gazeux comme le tétraéthoxysilane. Il pourrait aussi s'agir de couches d'oxyde d'aluminium,
30 déposées par CVD à partir de précurseurs gazeux comme l'acétylacétonate ou l'hexafluoroacétonate d'aluminium. On peut aussi choisir une couche d'oxyde de vanadium, que l'on peut déposer par CVD à partir de précurseurs gazeux du

- 23 -

type alcoolate de vanadium comme le tétraéthylate de vanadium, ou du type halogénure comme VCl_5 ou du type oxychlorure comme VOCl_3 .

A la place ou en combinaison avec la couche de nitrure d'aluminium, on peut également utiliser une couche de nitrure de silicium, que l'on peut obtenir
5 par CVD à partir d'un mélange gazeux de silane et d'ammoniac et/ou d'amine.

Dans le cas où l'on prévoit de déposer une couche 5 d'oxyde et non de nitrure au-dessus de la couche d'aluminium 3, on intercale une fine couche 3 de silicium, déposée par CVD comme la couche 1 précédemment évoquée.

Tous les dépôts sont donc, dans les exemples suivants, réalisés dans
10 l'enceinte float, c'est-à-dire dans une atmosphère rigoureusement non oxydante et quand le verre est à une température s'échelonnant entre environ 750-700°C pour le dépôt de la première couche de silicium et à au moins 580-590° pour le dépôt de la dernière couche de l'empilement, le ruban de verre « sortant » habituellement de l'enceinte du bain float à une température
15 d'environ 580°C.

EXEMPLE 1

A l'aide des techniques précédemment détaillées, on dépose à la surface du ruban de verre 10 la séquence de couches suivantes (les épaisseurs géométriques sont précisées sous chacune des couches, exprimées en
20 nanomètres) :

verre⁽¹⁾ / Al⁽³⁾ / AlN⁽⁵⁾
50 nm 130 nm

EXEMPLE 2

La séquence est la suivante :

25 verre⁽¹⁾ / Al⁽³⁾ / (AlN / TiO₂)⁽⁵⁾
50 nm 60 nm 50 nm

EXEMPLE 3

verre⁽¹⁾ / Si⁽²⁾ / Al⁽³⁾ / Si⁽⁴⁾ / (SiO_xC_y / TiO₂)⁽⁵⁾
2nm 50 nm 4 nm 70 nm 60 nm

30 L'indice de la couche en SiO_xC_y est ici réglé à environ 1,55.

EXEMPLE 4

La séquence est cette fois la suivante :

verre⁽¹⁾ / Al⁽³⁾ / (AlN / TiO₂)⁽⁵⁾
50 nm 60 nm 50 nm

35 L'indice du nitrure d'aluminium est d'environ 1,85.

- 24 -

EXEMPLE 5

La séquence est la suivante :

verre ⁽¹⁾ / Al ⁽³⁾ / Si ⁽⁴⁾ / SnO₂ ⁽⁵⁾
 50 nm 4 nm 120nm

5 EXEMPLE 6

La séquence est la suivante :

verre ⁽¹⁾ / Al ⁽³⁾ / Si ⁽⁴⁾ / (couche à gradient SiO₂/TiO₂) ⁽⁵⁾
 60 nm 5 nm 120nm

La couche à gradient SiO₂/TiO₂ est une couche obtenue par CVD, elle présente
 10 une composition contenant au moins 80% en poids de SiO₂ à l'interface avec
 la couche de silicium (4) sous-jacente jusqu'à au moins 80% en poids de TiO₂
 à l'interface avec l'air. Elle est obtenue selon la technique exposée dans la
 demande de brevet FR-95/08421 du 12 juillet 1995, notamment dans son
 exemple 9, à partir des précurseurs de l'oxyde de silicium et de l'oxyde de
 15 titane pré-mentionnés.

Le ruban de verre est ensuite, dans chacun de ces 6 exemples, découpé
 puis l'on mesure sur chacun des 6 plateaux de verre la valeur de réflexion
 lumineuse R_L en pourcentage selon l'illuminant D₆₅. On obtient les résultats
 suivants :

EXEMPLE	R _L
Exemple 1	92 %
Exemple 2	92 %
Exemple 3	96 %
Exemple 4	95 %
Exemple 5	92 %
Exemple 6	95 %

20

En conclusion, chacun de ces 6 plateaux peut être utilisé
 avantageusement en tant que miroirs dits « face 1 », c'est-à-dire des miroirs
 où l'observateur regarde le substrat verrier du côté où celui-ci est muni de la
 couche réfléchissante 3.

- 25 -

Il va de soi qu'en adaptant de manière adéquate la séquence des couches dites intermédiaires 2 et/ou supplémentaires 4, 5, l'invention permet également de fabriquer des miroirs dits « face 2 », c'est-à-dire des miroirs où l'observateur regarde le substrat du côté opposé à celui muni de la couche
5 réfléchissante.

Par ailleurs, les substrats munis de couches d'aluminium 3 ainsi fabriquées, mais un peu plus minces, par exemple de l'ordre de 10 à 20 nm, peuvent être utilisés comme vitrages de protection solaire de manière très satisfaisante.

10 On voit qu'il est cependant important de protéger au mieux la couche d'aluminium des risques d'oxydation, aussi bien sur ligne, dès qu'elle quitte l'enceinte de bain float, que pour la préserver lors de traitements thermiques oxydants du type bombage ou trempé. Les couches supplémentaires 5 selon l'invention y parviennent efficacement. La couche intermédiaire de silicium 2
15 est optionnelle, elle facilite l'adhérence de l'aluminium au verre, inhibe la réaction tendant à fabriquer à l'interface verre/aluminium de l'alumine. Elle peut cependant être supprimée ou remplacée par un traitement gazeux, par exemple en faisant passer à la surface du verre du TiCl_4 juste avant le dépôt de la couche d'aluminium.

20 La couche de silicium 4 au-dessus de l'aluminium est également optionnelle, elle permet de garantir que la couche d'aluminium ne s'oxyde pas lors du dépôt de la couche d'oxyde suivante.

Pour des raisons optiques, notamment pour amplifier la réflexion lumineuse, il est également possible de déposer des couches supplémentaires,
25 notamment d'oxyde, sur l'autre face du ruban de verre, par exemple en reprise.

L'invention a donc mis au point la fabrication de miroirs ou de vitrages de protection solaire en continu, sur la ligne float, fabrication de rendement et de coût très avantageux. La couche d'aluminium ainsi déposée est de haute
30 qualité, elle est notamment très dense, très pure et particulièrement adhérente au verre (ou à la couche qui lui est sous-jacente).

- 26 -

REVENDEICATIONS

1. Procédé de dépôt, notamment en continu, sur un ruban de verre (10) d'une ligne float d'une couche réfléchissante (3) à base de métal dont la température de fusion est inférieure ou égale à la température où le ruban de verre acquiert une stabilité dimensionnelle, **caractérisé en ce qu'on effectue le**
5 dépôt en atmosphère contrôlée inerte ou réductrice, quand le ruban de verre (10) a déjà acquis sa stabilité dimensionnelle, en mettant en contact la surface dudit ruban avec le métal (22) sous forme pulvérulente ou sous forme fondue, la température du ruban lors de la mise en contact étant choisie afin que la
10 poudre fonde et coalesce, ou le métal fondu se nappe, à la surface du ruban, laissant une couche continue solide quand la température du ruban se trouve à une température inférieure ou égale à la température de fusion du métal.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le « métal » est à base d'un seul métal, ou à base d'un composé intermétallique, d'un alliage
15 métallique ou d'un composé eutectique.

3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, **caractérisé en ce que** le « métal » est à base d'au moins un des métaux appartenant au groupe comprenant l'aluminium, le zinc, l'étain, le cadmium et comprend optionnellement du silicium.

20 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'on effectue le dépôt dans l'enceinte du bain float.**

5. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2 ou 3, **caractérisé en ce qu'on effectue le dépôt en aval de l'enceinte du bain float,**
notamment dans un caisson essentiellement étanche prolongeant
25 éventuellement ladite enceinte.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'on effectue le dépôt quand le verre est à une température supérieure ou égale à la température de fusion du métal.**

7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** la mise en
30 contact du métal sous forme pulvérulente avec la surface du verre s'effectue par projection d'une poudre en suspension dans un gaz vecteur inerte ou réducteur, notamment à l'aide d'une buse de distribution disposée au-dessus

- 27 -

du ruban de verre et transversalement à son axe de défilement, et apte à distribuer la poudre sur toute la largeur du ruban.

8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce qu'on** choisit une granulométrie de poudre comprise entre 0,1 et 100 μm , notamment entre 1,0 et 50 μm .

9. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce qu'on** génère le métal sous forme pulvérulente (22) au-dessus du ruban de verre, à partir de dérivés métalliques, notamment gazeux, dont on provoque la décomposition en métal par activation thermique et/ou mise en contact entre eux.

10. Procédé selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** les dérivés sont choisis parmi les alkyls métalliques, les hydrures métalliques, les composés mixtes d'hydrures et d'alkyl métalliques complexés par l'ammoniac ou par une amine primaire, secondaire ou tertiaire.

11. Procédé selon la revendication 9 ou 10, **caractérisé en ce que** les dérivés se décomposent en métal à une température comprise entre 50°C et 600°C, notamment entre 100°C et 450°C.

12. Procédé selon l'une des revendications 9 à 11, **caractérisé en ce qu'on** associe au(x) dérivé(s) métallique(s) au moins un additif promoteur de nucléation ou de croissance des grains de métal.

13. Procédé selon l'une des revendications 9 à 12, **caractérisé en ce que** le(s) dérivé(s) métallique(s) sont introduits au-dessus du ruban de verre (10) sous forme gazeuse à l'aide d'un dispositif (12) comprenant une cavité (15) dont les parois (14, 14') définissent un canal de guidage de la poudre (22) générée par lesdits dérivés en direction du ruban de verre (10).

14. Procédé selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** les parois (14) de la cavité (15) sont sensiblement verticales, éventuellement convergentes ou divergentes en direction du ruban de verre (10), et en ce qu'on crée un gradient thermique sur au moins une partie de la hauteur (h) de ladite cavité.

15. Procédé selon l'une des revendications 13 ou 14, **caractérisé en ce qu'on** injecte le(s) dérivé(s) métallique(s) en partie supérieure (16) de la cavité (15) et en ce qu'on extrait les effluents issus de la décomposition des dérivés par des moyens d'évacuation latéraux (23) ménagés dans les parois (14) de

- 28 -

ladite cavité (15), de préférence au niveau ou à proximité du niveau où se forme la poudre métallique et où elle atteint une granulométrie suffisante.

16. Procédé selon l'une des revendications 13 à 15, *caractérisé en ce qu'on injecte en au moins un point (19) de la cavité (15) un gaz inerte ou*
5 réducteur.

17. Procédé selon l'une des revendications 7 à 16, *caractérisé en ce que* la poudre métallique se liquéfie sur le ruban de verre (10) ou à proximité de celui-ci.

18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, *caractérisé en ce qu'on*
10 projette en direction du ruban de verre le métal fondu, notamment à l'aide d'une buse de distribution statique délivrant un rideau de métal fondu au-dessus du ruban et transversalement à son axe de défilement, ou à l'aide d'une buse mobile animée d'un mouvement de va-et-vient transversalement à l'axe de défilement du ruban.

15 19. Procédé selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce qu'on traite la surface du ruban de verre avant de déposer la couche réfléchissante (3) à base de métal, notamment par mise en contact/adsorption de vapeurs du type $TiCl_4$, ou par dépôt d'au moins une couche intermédiaire, notamment en silicium Si, en oxyde tel que l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 ,*
20 *l'oxyde, l'oxynitrure ou l'oxycarbure de silicium SiO_2 , $SiON$ ou $SiOC$, l'oxyde de zirconium ZrO_2 , l'oxyde de cérium, l'oxyde de titane TiO_2 , l'oxyde de zinc ZnO , ou oxyde de bore, d'yttrium,*

de magnésium, ou oxyde mixte d'Al et de Si, en oxyde d'aluminium fluoré en fluorure de magnésium, ou en nitrure tel que le nitrure d'aluminium AlN , le nitrure de silicium Si_3N_4 , le nitrure de titane, nitrure de zirconium, ou carbure, couche par exemple déposée par pyrolyse en phase gazeuse.

20. Procédé selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce qu'on recouvre la couche réfléchissante (3) à base de métal d'au moins une*
30 *couche supplémentaire (5) destinée à la protéger de l'oxydation, notamment quand le ruban de verre se trouve encore dans l'atmosphère contrôlée inerte et/ou réductrice où s'est effectué le dépôt de ladite couche réfléchissante.*

- 29 -

21. Procédé selon la revendication 19, *caractérisé en ce qu'on* choisit la (les) couche(s) supplémentaire(s) à base de nitrure comme le nitrure d'aluminium, le nitrure de silicium ou le nitrure de titane.

22. Procédé selon la revendication 19 ou 20, *caractérisé en ce qu'on* choisit la (les) couche(s) supplémentaire(s) à, éventuellement déposée(s) sur une fine couche « sacrificielle » de silicium (4), à base d'oxyde(s) comprenant au moins un oxyde du groupe suivant : oxyde de titane TiO_2 , oxyde d'étain SnO_2 , oxyde de zirconium ZrO_2 , oxyde, oxycarbure et/ou oxynitrure de silicium SiO_2 , SiOC ou SiON , oxyde d'aluminium Al_2O_3 , oxyde de vanadium, oxyde de zinc, de niobium, de tungstène, d'antimoine, de bismuth, de tantale, d'yttrium, en nitrure d'aluminium ou de silicium, en oxyde d'étain fluoré, en « Carbon-Like-Diamond ».

23. Procédé selon la revendication 19 ou 20, *caractérisé en ce qu'on* recouvre la couche réfléchissante (3) d'une couche supplémentaire (5) présentant un gradient de composition ou d'indice de réfraction dans son épaisseur, notamment par dépôt d'un matériau tel que l'oxyde de silicium s'enrichissant progressivement en un matériau tel que l'oxyde de titane.

24. Procédé selon la revendication 19 à 21, *caractérisé en ce qu'on* recouvre la couche réfléchissante (3) d'au moins une séquence de couches à bas indice et à haut indices, par exemple une séquence $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$.

25. Procédé selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce qu'on* substitue au ruban de verre d'une ligne float soit un ruban de verre non issu d'une ligne float soit un substrat verrier non continu tel qu'un plateau de verre.

26. Vitrage (1) obtenu par découpe du ruban de verre (10) float recouvert selon le procédé conforme à l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce qu'il* est muni d'une couche réfléchissante (3) en aluminium d'une épaisseur inférieure ou égale à 30 nm à fonction de protection solaire.

27. Miroir (1) obtenu par la découpe du ruban float (10) recouvert selon le procédé conforme à l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce qu'il* est muni d'une couche réfléchissante (3) en aluminium d'une épaisseur supérieure ou égale à 30 nm.

- 30 -

28. Vitrage (1) selon la revendication 26 ou miroir selon la revendication 26, **caractérisé en ce qu'il** est muni de la séquence aluminium/SiOC ou aluminium/AlN ou aluminium/TiN ou aluminium/Si/oxyde.

29. Substrat verrier muni d'au moins une couche réfléchissante (3) à
5 base de métal du type composé intermétallique, alliage ou composé eutectique, notamment à base d'au moins un des métaux appartenant au groupe comprenant l'aluminium, le zinc, l'étain, le cadmium et comprenant également optionnellement du silicium, caractérisé en ce que le substrat (1)
est également muni d'une couche complémentaire « externe » (4) et/ou d'une
10 couche complémentaire interne (2) par rapport à ladite couche réfléchissante (3) et destinée(s) à assurer sa durabilité chimique et/ou mécanique.

30. Substrat verrier (1) selon la revendication 29, **caractérisé en ce que** la couche complémentaire « interne » (2) et/ou la couche complémentaire « externe » (4) sont à base de matériau(x) transparent(s) dans les longueurs
15 d'onde appartenant au domaine du visible et du type oxyde(s) choisi(s) parmi l'un au moins des composés comprenant les oxydes, oxycarbures ou oxynitrures des éléments du groupe 2a, 3b, 4b, 3a, 4a et des lanthanides du tableau de classement périodique, tels que les oxydes de Mg, Ca, Y, Ti, Zr, Hf, Ce, Al, Si, Sn, ou encore à base d'oxydes métalliques dopés transparents tels
20 que $\text{SnO}_2:\text{F}$.

31. Substrat verrier (1) selon l'une des revendications 29 ou 30, **caractérisé en ce que** la couche complémentaire « interne » (2) et/ou la couche complémentaire « externe » (4) sont à base de matériau(x) transparent(s) dans les longueurs d'onde appartenant au domaine du visible et du type nitrure(s),
25 notamment à base de nitrure d'au moins un des éléments du groupe 3a du tableau de classement périodique, tels que le nitrure d'Al, de Ga ou de bore, ou encore à base de nitrure de silicium.

32. Substrat verrier (1) selon la revendication 28, **caractérisé en ce que** la couche complémentaire « interne » (2) et/ou la couche complémentaire « externe » (4) sont à base de matériau(x) transparent(s) dans des longueurs
30 d'onde appartenant au domaine du visible du type « Carbon-Like-Diamond ».

33. Substrat verrier (1) selon la revendication 29, **caractérisé en ce que** la couche complémentaire « interne » (2) et/ou la couche complémentaire

- 31 -

« externe » (4) sont à base de matériau(x) absorbant(s) dans des longueurs d'onde appartenant au domaine du visible et différents de ceux constituant la couche réfléchissante (3), de type nitrure de métal de transition tels que nitrure de W, de Zr, de Hf, de Nb, de Ti ou le nitrure de carbone, ou encore en silicium Si, de préférence cantonnées à des épaisseurs géométriques inférieures ou égales à 10 nm, notamment de l'ordre de 1 à 8 nm.

34. Substrat verrier (1) selon la revendication 29, **caractérisé en ce que** la couche complémentaire « interne » (2) et/ou la couche complémentaire « externe » (4) présente un gradient de composition chimique dans son épaisseur, notamment une couche complémentaire « interne » (2) à base de SiO_2 ou SiO_xC_y s'enrichissant progressivement en silicium ou à base de SiO_2 ou SiO_xC_y s'enrichissant progressivement en Al_2O_3 , et/ou une couche complémentaire « externe » (4) à base d' Al_2O_3 ou de SiO_xC_y ou de SiO_2 s'enrichissant progressivement en TiO_2 , ou à base de Si s'enrichissant progressivement en SiO_xC_y ou en SiO_2 .

35. Substrat verrier (1) selon l'une des revendications 29 à 34, **caractérisé en ce que** l'épaisseur géométrique des couches complémentaires « interne » (2) et « externe » (4) est comprise entre 1 et 200 nm, notamment entre 30 et 160 nm.

36. Substrat verrier (1) selon l'une des revendications 29 à 35, **caractérisé en ce que** la couche réfléchissante (3) se trouve entre une couche complémentaire « interne » (2) et une couche complémentaire « externe » (4) de natures et d'épaisseurs choisies afin de préserver les propriétés de la couche réfléchissante (3) lors de son dépôt à chaud, et éventuellement ultérieurement au cas où le substrat verrier (1) est destiné à subir après dépôt des couches un post-traitement thermique du type recuit, bombage ou trempe.

37. Substrat verrier selon l'une des revendications 29 à 36, **caractérisé en ce que** la couche réfléchissante (3) a une densité d'au moins 80, et notamment d'au moins 90 ou 95% de sa densité en masse théorique.

38. Substrat verrier selon l'une des revendications 29 à 37, **caractérisé en ce que** la couche réfléchissante (3) a un taux d'impuretés, notamment C, N, O, d'au plus 3% atomique, notamment d'au plus 1% atomique.

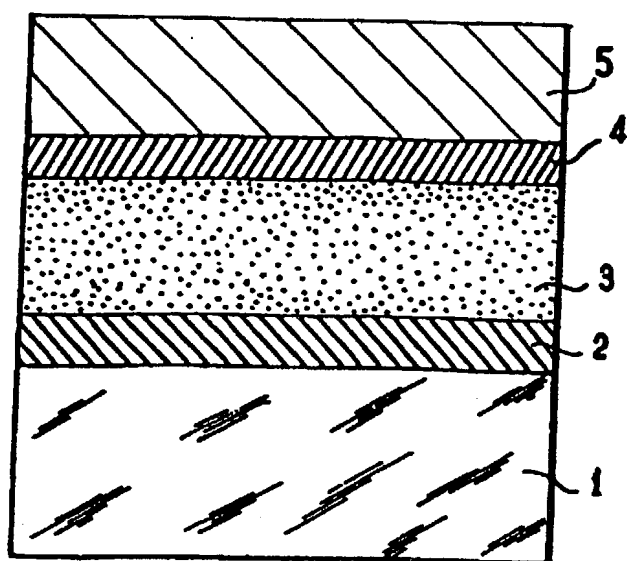
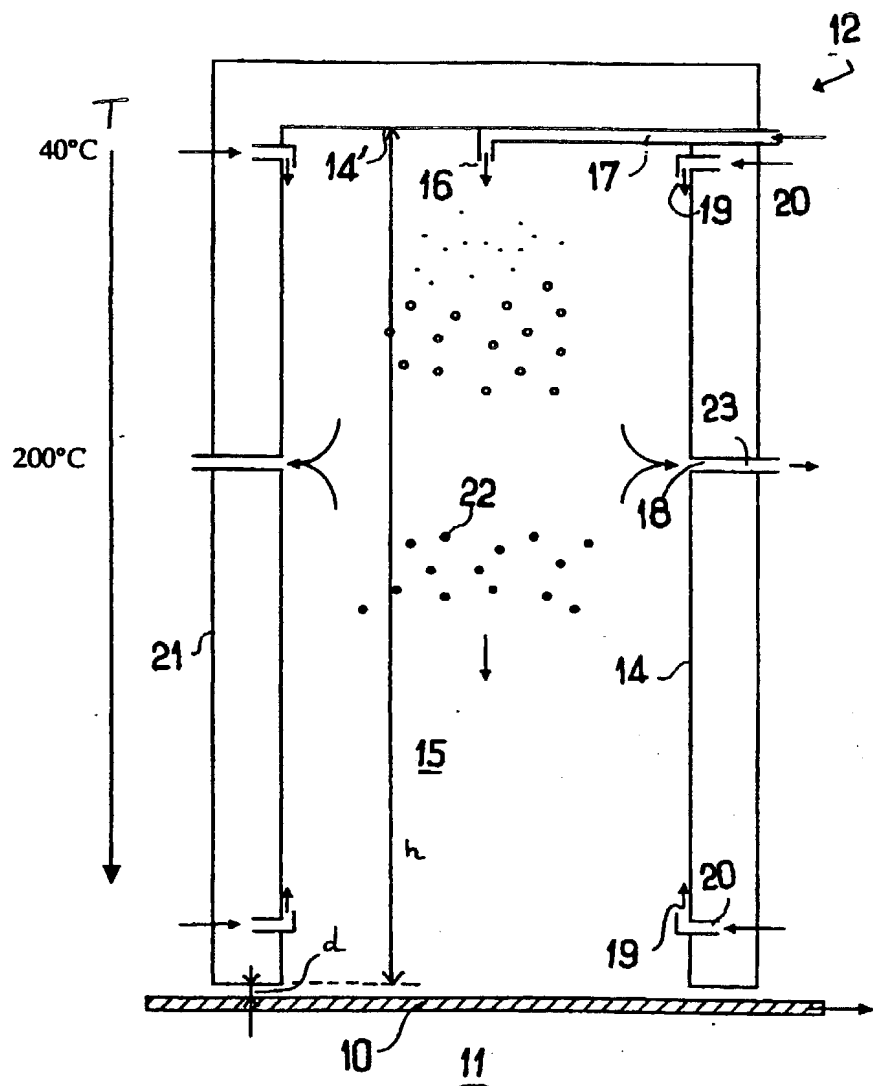


FIG. 1

FIG. 2